

Bibliographic Information

Sausage casing with improved peelability. Hammer, Klaus Dieter; Winter, Hermann. (Hoechst A.-G., Fed. Rep. Ger.). Ger. Offen. (1985), 23 pp. CODEN: GWXXBX DE 3447026 A1 19850711 Patent written in German. Application: DE 84-3447026 19841222. Priority: DE 84-3400167. CAN 104:52342 AN 1986:52342 CAPLUS (Copyright 2003 ACS)

Pat nt Family Information

| <u>Patent No.</u> <u>No.</u> | <u>Kind</u> <u>Date</u> | <u>Date</u> | <u>Application</u> |
|---------------------------------|----------------------------|-------------|--------------------|
| DE 3447026 | A1 | 19850711 | DE |
| 1984-3447026 | 19841222 | | |
| DE 3447026 | C2 | 19871223 | |

Priority Application

| | |
|-----------------|----------|
| DE 1984-3400167 | 19840104 |
|-----------------|----------|

Abstract

Coating the inner surface of sausage casing of cellulose (I), regenerated from viscose, with a mix. of wax, starch or I ethers, fatty acid Cr complex, and dimethylsiloxane (II) gave product which is easily peeled from sausage. Thus, the inner surface of casing of 90 mm caliper as above was coated with a mixt. of 27% iso-PrOH soln. of stearic acid Cr complex 1.5, 4% NaOH 0.4, glycerol 9, 40% II emulsion 0.72, and H₂O 48.38 L, and dried at 90-120° to give a specimen with moisture, Cr, and II content .apprx.7%, 220 ppm, and 60 mg/m² on the basis of surface wt., resp., which was easily removed.

⑬ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift
⑪ DE 3447026 A1

⑳ Aktenzeichen: P 34 47 026.3
㉑ Anmeldetag: 22. 12. 84
㉒ Offenlegungstag: 11. 7. 85

⑤ Int. Cl. 4:
A22 C 13/00
C 08 L 1/02
C 08 J 5/18
C 08 J 7/06

DE 3447026 A1

③① Innere Priorität: ③② ③③ ③①

04.01.84 DE 34 00 167.0

⑦① Anmelder:

Hoechst AG, 6230 Frankfurt, DE

⑦② Erfinder:

Hammer, Klaus-Dieter, Dr., 6500 Mainz, DE; Winter,
Hermann, 6200 Wiesbaden, DE

Behörden eigen

⑤④ Wursthülle mit verbesserter Abschälbarkeit

Die schlauchförmige Wursthülle enthält auf ihrer inneren Oberfläche eine Beschichtung zur Verbesserung der Abschälbarkeit, umfassend eine Mischung aus einer Chrom-Fettsäure-Komplexverbindung, ein nichtreaktives Dialkylpolysiloxan sowie gegebenenfalls Celluloseäther und/oder Stärkeäther und/oder Wachs.

DE 3447026 A1

3447026

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

84/K 095J

- 21 -

20. Dezember 1984

WLJ-Dr.Gt-cc

PATENTANSPRÜCHE

- 5 1. Schlauchförmige Wursthülle, insbesondere für Würste vom Blutwursttyp auf Basis von Cellulose mit einer auf ihrer inneren Oberfläche vorhandenen Beschichtung zur Verbesserung der Abschälbarkeit der Hülle vom Füllgut, insbesondere von der Wurstmasse, umfassend eine homogene Mischung aus wenigstens zwei Komponenten, wobei die eine
- 10 Komponente eine Chrom-Fettsäure-Komplexverbindung und die andere ein Öl ist, dadurch gekennzeichnet, daß der innere Überzug als Öl ein nichtreaktives Dialkylpolysiloxan, insbesondere ein Dimethylpolysiloxan, umfaßt.
- 15 2. Wursthülle nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie auf ihrer inneren Oberfläche eine Menge an Chrom-Fettsäure-Komplexverbindung aufweist, die einem Chromgehalt von 40 bis 300, vorzugsweise 50 bis 250 ppm, bezogen auf das Gesamtgewicht der Wursthülle entspricht, und daß
- 20 die Menge des Dialkylpolysiloxans einem Flächengewicht von 25 bis 140, vorzugsweise 30 bis 100 mg/m² entspricht.
- 25 3. Wursthülle nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß ihre innere Beschichtung einen wasserlöslichen Celluloseäther und/oder Stärkeäther und/oder ein Wachs umfaßt, wobei der Celluloseäther und/oder Stärkeäther vorzugsweise ein Flächengewicht von 2 bis 200, insbesondere 5 bis 100 mg/m² und das Wachs vorzugsweise ein Flächengewicht von 5 bis 100, insbesondere 10 bis
- 30 50 mg/m² aufweist.

3447026

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

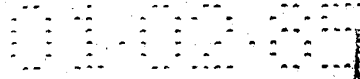
84/K 001

- 22-2.

4. Verfahren zur Herstellung der Wursthülle nach einem
der Ansprüche 1 bis 3, bei dem man einen Schlauch aus
Cellulose nach dem Viskoseverfahren herstellt und das zur
Innenbeschichtung vorgesehene Mittel in wäßriger Lösung
5 vor dem Trocknen des Schlauchs in den noch im Gelzustand
vorliegenden Schlauch einfüllt, wobei das Mittel beim
abschließendem Trockenprozess mit der Schlauchinnenseite
verankert wird, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige
Lösung 0,3 bis 1,5, vorzugsweise 0,4 bis 0,8 Gew.-%
10 Chrom-Fettsäure-Komplexverbindung und 0,3 bis 1,5, vor-
zugsweise 0,4 bis 1,2 Gew.-% Dialkylpolysiloxan sowie
gegebenenfalls 0,01 bis 2, vorzugsweise 0,1 bis 1,2 %
Celluloseäther und/oder Stärkeäther und/oder 0,1 bis 1,2,
vorzugsweise 0,2 bis 0,6 % Wachs umfaßt.

5. Verwendung der Wursthülle nach einem der Ansprüche
1 bis 3 zur Herstellung von Würsten vom Blutwursttyp.

62



NAOHGERECHNET

3.

3447026

HOECHST AKTIENGESellschaft
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

84/K 095J

20. Dezember 1984

WLJ-Dr.Gt-cc

Wursthülle mit verbesserter Abschälbarkeit

Die Erfindung bezieht sich auf eine Wursthülle von der im Oberbegriff des Anspruchs 1 genannten Art, auf ein Ver-
fahren zu ihrer Herstellung von der im Oberbegriff des
5 Anspruchs 3 angegebenen Gattung und auf ihre Verwendung.

Eine Hülle dieser Art ist aus dem Beispiel 1 der US-A-3,451,827 bekannt. Nach dieser Druckschrift wird eine
10 Lösung oder Suspension von 0,2 bis 2 % Stearatochromylchlorid in Mineralöl, Pflanzenöl oder Glycerin/Wasserlösung in das Innere einer schlauchförmigen Wursthülle beim Raffén eingesprüht. In dem gleichen Beispiel wird
15 anstelle von Stearatochromylchlorid ein Siliconöl eingesetzt. Nach den Angaben dieser Druckschrift soll durch die Verwendung jeweils einer der beiden Verbindungen die Schälbarkeit der Hülle verbessert werden.

Eine Verbesserung des Schälverhaltens wird nach der US-A-2,901,358 dadurch erreicht, daß die Innenseite der Cellulosehülle während ihrer Herstellung mit einer wäßrigen
20 Lösung von Stearatochromylchlorid behandelt wird. Für den gleichen Zweck wurden auch schon verschiedene reaktive Polysiloxane zur Innenbeschichtung von Wursthüllen
25 vorgeschlagen. So werden in der US-A-3,307,956 als Trennmittel Alkalimethylsilanoate empfohlen, die bei der Wärmebehandlung zu Organosiloxanen polymerisieren. Das wasserlösliche Alkalimethylsilanoat wird in alkalischer wäßriger Lösung auf die Außenseite der Wursthülle auf-
30 gebracht und diffundiert durch die Hüllenwand auf die

01.02.65

3447026

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 2 - 4

Innenseite. Durch Wärmebehandlung entsteht eine wasserunlösliche Organosiloxanschicht. Aus der US-A-3,442,663 ist bekannt, zur Verbesserung der Schälbarkeit auf die Innenseite der Hülle ein in Pflanzenöl gelöstes
5 Methylhydrogensiloxan aufzubringen, das durch Polymerisation mit der Hülle verankert wird. Auch die US-A-3,558,331 verwendet als Gleit- und Trennmittel ein auf die Innenseite der Wursthülle aufgebrachtes hochreaktives Methylhydrogenpolysiloxan, das leicht polymerisiert. Es
10 hat ein Flächengewicht von 155 bis 464 mg/m².

Wie sich allerdings gezeigt hat, treten beim Abschälen der Wursthülle von der Wurstmasse besonders häufig Probleme auf, wenn die Wurstmasse einen hohen Anteil an
15 geronnenem Blut und große Schwartenanteile enthält, wie sie insbesondere bei Würsten vom Blutwursttyp üblich sind. Dieser Wursttyp unterscheidet sich in seiner Wurstrezeptur grundsätzlich von allen anderen Wursttypen, woraus sich auch ganz andere, nämlich besonders hohe Haft-
20 tungskräfte zwischen Hülle und Wurstmasse ergeben. Blutwurst enthält eine Blutwurstgrundmasse, die gewöhnlich aus etwa 60 % Schwarten und etwa 40 % Schweineblut besteht. Während beispielsweise in Fleischwurstsorten der Anteil an Blutwurstgrundmasse relativ niedrig ist und Werte von
25 maximal etwa 20 % erreicht, ist der übliche Anteil der Blutwurstgrundmasse in Blutwurst größer als 30 % und liegt gewöhnlich bei etwa 60 %, wobei der Rest aus Speck besteht. Gerade bei diesen Wurstsorten mit einem hohen Anteil an Blutwurstgrundmasse treten aber Probleme beim
30 Ablösen der Wursthülle von der Wurstmasse auf.

01-00-05

3447026

HOECHST AKTIENGESSELLSCHAFT
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 3-5.

Selbst die eingangs genannten bekannten inneren Überzüge können die hohen Haftungskräfte zwischen Cellulosehülle und Wurstmasse bei diesen Wurstsorten nicht ausreichend verringern. Wird eine nur mit einer Chrom-Fettsäure-Komplexverbindung oder nur mit einem Polysiloxan auf der Innenseite versehene Wursthülle auf Basis von Cellulose mit Blutwurstbrät gefüllt, so bleibt beim Ablösen der Wursthülle von der fertigen Wurst häufig ein Teil der Wurstmasse an der Wursthülle haften. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß das Blutwurstbrät relativ weich ist und der Zusammenhalt der aus Schwartenteilen und geronnenem Blut bestehenden Wurstmasse relativ gering ist im Vergleich zu den Haftungskräften zwischen Wurstmasse und Hüllenmaterial.

Wie man außerdem feststellen kann, ist auch mit einem Zusatz von Mineralöl oder Pflanzenöl zu der Chrom-Fettsäure-Komplexverbindung als Innenbeschichtung nicht der erwünschte Trenneffekt erreichbar, da diese Öle offensichtlich schnell in das Blutwurstbrät einwandern und dann als Trennmittel in der Zwischenlage zwischen Hüllenwand und Wurstbrät fehlen. Das aufgezeigte Problem, das speziell bei den Blutwurstsorten auftritt, konnte somit bisher von keinem der zur Verbesserung des Abschälverhaltens von Wursthüllen bekannten Mitteln gelöst werden.

Es ist deshalb Aufgabe der Erfindung, ausgehend von einer Wursthülle der eingangs genannten Art, für mittel- oder großkalibrige im wesentlichen zylinderförmige Wurst-

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 4-6.

- hüllen und Kranzdärme auf Basis von Cellulose eine besonders geeignete Innenbeschichtung zu finden, die die relativ hohe Haftung zwischen diesen Wursthüllen und den für Blutwürste typischen Wurstmassen weitgehend herab-
- 5 setzt und eine höhere Trennwirkung zeigt, so daß sich die Wursthülle von der Wurstmasse abziehen läßt, ohne daß Teile der Wurstmasse an der Hülle haften bleiben und aus der Wurstmasse herausgerissen werden. Mittel- bzw. großkalibrige, zylindrische Wursthüllen haben einen
- 10 Durchmesser von 35 bis 50 bzw. 50 bis 160 mm, Kranzdärme einen Durchmesser von 35 bis 55 mm.

- Diese Aufgabe wird gelöst durch die im Anspruch 1 angegebene Wursthülle, durch das Verfahren mit den im Anspruch
- 15 4 genannten Merkmalen und durch die Verwendung nach Anspruch 5. Die Unteransprüche geben bevorzugte Ausführungsformen der Hülle an.

- Die Wursthülle der Erfindung mit dem speziellen Überzug
- 20 auf der Innenseite zeigt verringerte Haftung zwischen der Innenwand der Hülle und dem für mittel- und großkalibrige Hüllen und Kranzdarm typischen Wurstbrät für Blutwurstsorten. Diese Wirkung ist besonders überraschend, weil sie bei Verwendung nur einer der Komponenten nicht
- 25 erreicht wird. Während die beiden Komponenten einzeln für sich als Innenschichtmaterial angewendet gegenüber Blutwurstbrät unwirksam sind, erzielt man durch die Kombination einen unerwartet starken synergistischen Effekt. Überraschenderweise wird das Siliconöl, im Gegensatz zu
- 30 Mineralöl, Pflanzenöl oder Glycerin, vom Blutwurstbrät

01.03.55

3447026

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 5 - 7 .

praktisch nicht aufgenommen und vermischt sich nicht mit der Blutwurstmasse.

5 Die Nahrungsmittelhülle besteht aus einem Trägerschlauch auf Basis von Cellulose und der zur Verbesserung der Abschälbarkeit der Hülle vom Füllgut vorgesehenen Beschichtung auf ihrer Innenwand.

10 Das Basismaterial für den Trägerschlauch ist Cellulose (Zellglas, regenerierte Cellulose, Cellulosehydrat) und wird auf übliche Weise als nahtloser Schlauch durch Koagulation und Regenerieren vorzugsweise aus Viskose-
15 lösung hergestellt. Es ist auch möglich, Schläuche mit einer Klebenaht zu verwenden, die durch Falten einer Bahn und Verbinden der Ränder hergestellt werden (US-A-
4,396,039, US-A-4,410,011). Für die besonders vorteilhafte Verwendung der Hülle zur Herstellung von Würsten vom Blutwursttyp verwendet man einen im wesentlichen
20 zylinderförmigen Trägerschlauch aus Cellulose mit einer Faserverstärkung, die beispielsweise in Form einer Papierbahn in der Wandung des Trägerschlauchs eingebettet ist. Zur Herstellung von gekrümmten oder ringförmigen Blutwürsten verwendet man Trägerschläuche in gekrümmter oder in abgerundeter Ringform, sogenannte
25 Kranzdärme, welche keine Faserverstärkung aufweisen. Die Krümmung wird beispielsweise durch einseitige Ver-
dehnung des Schlauches bei seiner Herstellung erzeugt, es sind aber auch andere Verfahren bekannt (US-A-
2,136,566, US-A-2,925,621, US-A-3,679,435, US-A-
30 4,410,011).

01.03.85

3447026

HOECHST AKTIENGESSELLSCHAFT
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 6 - 8.

5 Eine weitere Beschichtung auf der Innenseite der Hülle,
außer dem Überzug der Erfindung, ist nicht vorgesehen.
Sofern ein Überzug auf der Außenseite der Hülle vorhanden
sein soll, darf er die Rauchdurchlässigkeit der Hülle
nicht wesentlich verringern.

10 Die Wursthülle kann als flachgelegter Schlauch, auf-
gewickelt auf eine Rolle, oder in Form von einseitig ver-
schlossenen Hüllenabschnitten zum Füllen mit Füllgut
eingesetzt werden. Es lassen sich auch geraffte Schlauch-
hüllen, sog. Raupen, herstellen, wobei man übliche Raff-
vorrichtungen (US-A-3,988,804) einsetzt. Hierbei hat
sich gezeigt, daß mit der Innenbeschichtung nicht nur
eine verbesserte Trennwirkung zwischen Füllgut und
15 Hülleninnenwand erzielt wird, sondern daß sich noch
zusätzliche Vorteile beim Aufwickeln, Lagern, Raffen und
Verarbeiten ergeben. So haften aufeinanderliegende
Flächen des auf einer Rolle aufgewickelten Schlauchs
nicht aneinander und verkleben auch nicht. Aus dem
20 Schlauch hergestellte Hüllenabschnitte verkleben bei der
Lagerung nicht und lassen sich vor dem Befüllen problem-
los öffnen. Ferner sind die Schläuche besonders gleit-
fähig und weich und lassen sich deshalb problemlos
raffen.

25 Der Überzug umfaßt als erste Komponente eine Chrom-
Fettsäure-Komplexverbindung, wie sie beispielsweise in
der US-A-2,901,358 beschrieben wird. Sie ist unter der
Bezeichnung ® Quilon (Herst. Du Pont) im Handel. Eine
30 solche Verbindung ist insbesondere eine Komplexverbin-

01-02-65

3447026

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 7 - 9

5 dung der Stearinsäure mit basischem Chromchlorid
 (® Quilon C). Neben Stearinsäure ist insbesondere auch
 Myristinsäure zu nennen. Im allgemeinen sind langkettige
 Fettsäuren mit 14 bis 18 Kohlenstoffatomen besonders
 geeignet, wobei auch Fettsäuregemische angewendet werden
 können.

10 In bevorzugter Ausführungsform zeigt die Innenschicht die
 in Anspruch 2 angegebenen Mengen an Chrom-Fettsäure-
 Komplexverbindung. Für nur außenviskosierte faserver-
 stärkte Cellulosehüllen, deren Innenwand relativ rauh
 ist, entspricht der bevorzugte Mindestgehalt an Komplex-
 verbindung einem Chromgehalt von 90 ppm, während für
 Hüllentypen mit glatter innerer Oberfläche, wie z.B. bei
 15 doppelviskosierten faserverstärkten Cellulosehüllen und
 nichtfaserverstärkten Cellulosehüllen wie Kranzdarm, der
 Chromgehalt vorzugsweise einen Wert von 150 ppm nicht zu
 übersteigen braucht.

20 Das als zweite Komponente eingesetzte Dialkylpolysiloxan
 ist im Gegensatz zu anderen Vorschlägen (US-A-3,307,956,
 US-A-3,558,331) nicht mehr reaktiv, polymerisiert nicht
 mehr, härtet nicht mehr aus und reagiert auch nicht auf
 irgendeine andere Weise. Es ist vor allem ein Dimethyl-
 25 polysiloxan, wobei mittelviskose Typen bevorzugt sind.
 Unter mittelviskosen Typen sind Polysiloxane zu ver-
 stehen, die in 40 gew.-%iger wäßriger Emulsion die
 gleiche Viskosität zeigen wie die beispielsweise unter
 der Bezeichnung Siliconöl-Emulsion E 2, E 10 und E 115
 30 (Herst. Wacker-Chemie) im Handel befindlichen Produkte.

01-00-85

3447026

HOECHST AKTIENGESellschaft
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 8 - 10.

- In bevorzugter Ausführungsform zeigt die Innenschicht die im Anspruch 2 angegebenen Mengen an Dialkylpolysiloxan. Ebenso wie bei der Chrom-Fettsäure-Komplexverbindung ist der Mindestgehalt des Polysiloxans bei Schläuchen mit
- 5 rauher innerer Oberfläche vorzugsweise relativ hoch und beträgt 40 mg/m^2 , während bei Schläuchen mit glatter innerer Oberfläche eine Höchstmenge von vorzugsweise 80 mg/m^2 befriedigende Ergebnisse liefert.
- 10 Als weitere mögliche Zusätze, mit denen sich noch eine Steigerung des Trenneffektes erzielen läßt, kann die Innenbeschichtung gegebenenfalls wasserlöslichen Cellulose- und/oder Stärkeäther enthalten. Typische geeignete Cellulose- bzw. Stärkeäther sind: Carboxymethylcellulose
- 15 und Carboxymethylstärke sowie deren Natriumsalze, Alkyläther wie Methyl- oder Äthylcellulose, Methyl- oder Äthylstärke, Hydroxyalkyläther, wie Hydroxyäthyl- oder Hydroxypropylcellulose, Hydroxyäthyl- oder Hydroxypropylstärke, Alkylhydroxyalkyläther wie Methyl- bzw.
- 20 Äthylhydroxyäthylcellulose oder Methyl- bzw. Äthylhydroxypropylcellulose, und die entsprechenden Stärkeäther, Alkylcarboxymethyläther, Hydroxyalkylcarboxymethyläther und Alkylhydroxyalkylcarboxymethyläther. Unter "wasserlöslich" ist auch "alkalilöslich" zu verstehen.
- 25
- Besonders bevorzugt sind niedermolekulare Typen von Cellulose- bzw. Stärkeäthern, die beispielsweise unter der Bezeichnung ® Tylose C 10, C 20, C 30, H 10, H 20,
- 30 H 30, MH 10, MH 20 und MH 30 im Handel sind und auch in relativ hohen Konzentrationen noch niederviskose wäßrige

010205

3447026

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 9 - 11.

- Lösungen liefern. Hierbei bedeutet der Buchstabe C Carboxymethylcellulose, der Buchstabe H Hydroxyäthylcellulose und die Buchstaben MH Methylhydroxyäthylcellulose. Die Ziffern 10, 20 und 30 geben die mittlere Viskosität der Celluloseäther in der Dimension mPa.s an, gemessen nach Höppler in einer 2 gew.-%igen wäßrigen Lösung bei 20°C. Die aufgetragene Menge an Celluloseäther bzw. Stärkeäther liegt gewöhnlich bei 2 bis 200, vorzugsweise 5 bis 100 mg/m² Schlauchfläche.
- Als weitere mögliche zusätzliche Komponente im Überzug auf der Innenseite der Wursthülle wird gegebenenfalls ein Wachs verwendet. Es ist beispielsweise ein pflanzliches Wachs wie Candelilla-, Carnauba- oder Montanwachs, ein tierisches Wachs wie Bienenwachs, ein Mineralwachs wie Polyolefinwachs, welches aus n- und iso-Paraffinen besteht, oder ein synthetisches Wachs, z.B. auf Basis von Oxazolin.
- Besonders geeignet sind Wachse mit funktionellen Gruppen, deren Hauptbestandteil aus einem Gemisch von Estern linearer aliphatischer Alkohole mit linearen höheren Fettsäuren besteht, wobei die Kettenlängen der Fettsäuren vorzugsweise zwischen 18 und 34 C-Atomen liegen. Die Alkoholkomponente ist überwiegend ein einwertiger Alkohol; mehrwertige Alkohole mit freien OH-Gruppen sind nur in geringem Maße vorhanden. Zu den linearen höheren Fettsäuren zählen auch langkettige Hydroxycarbonsäuren und Dicarbonsäuren. Ein solches Wachs ist insbesondere Candelilla-, Carnauba-, Bienen- und Montanwachs.

3447026

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 10 - 02.

Ein besonders geeignetes Wachs mit funktionellen Gruppen ist chemisch verändertes Montanwachs, das beispielsweise als sog. "Säurewachs" oder "Esterwachs" im Handel ist. Chemisch verändertes Montanwachs wird erhalten durch Oxidation von rohem und entharztem Montanwachs, z.B. mit Chromschwefelsäure. Bei diesem Bleichvorgang werden die schwarzbraunen Harz- und Asphaltstoffe im Wachs abgebaut und entfernt. Die Harz-Wachsalkohol-Ester werden gespalten, die freiwerdenden Wachsalkohole zu Wachssäuren sowie vorhandene Hydroxysäuren und Diole zu Dicarbonsäuren oxidiert. In geringem Maße werden auch die Wachsester hydrolytisch gespalten und in Wachssäuren umgewandelt. Alle diese Säuregruppen dieses sog. "Säurewachses" werden dann zur Herstellung von "Esterwachs" mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen verestert, beispielsweise mit Äthylenglykol und 1,3-Butylenglykol (1:1) (KPS-Typ, Herst. Hoechst). Nach der Erfindung kann das chemisch veränderte Montanwachs als "Säurewachs" oder als "Esterwachs" verwendet werden. Das ursprüngliche Wachsgerüst aus langkettigen, aliphatischen Verbindungen bleibt im chemisch veränderten Montanwachs weitgehend erhalten.

Wachse mit funktionellen Gruppen, insbesondere chemisch verändertes Montanwachs, zeigen eine weitere Verbesserung der Schälbarkeit der Wursthülle aus Cellulose.

Der Anteil der Wachskomponente im Überzug der Hüllenninnenseite liegt gewöhnlich bei 5 bis 100, insbesondere 10 bis 50 mg/m².

01.12.85

3447026

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 11 - 13.

Wenn auch der weitere Zusatz von Celluloseäther, Stärke-
äther und/oder Wachs eine Steigerung der Abschälbarkeit
der Wursthülle ermöglicht, wird man diese Zusätze aus
Kostengründen nur dann hinzufügen, wenn die Wursthülle
5 für Blutwürste mit extrem hohem Anteil an Blutwurstgrund-
masse vorgesehen ist.

Das Verfahren der Erfindung geht aus von einem üblichen
Verfahren zur Herstellung von Wursthüllen auf Basis von
10 Cellulose, die sich vom Füllgut, insbesondere von der
Wurstmasse, leicht abschälen lassen.

Der Auftrag der Innenbeschichtung auf die Innenseite der
Schlauchhülle erfolgt auf übliche Weise, beispielsweise
15 durch Einfüllen einer Beschichtungsflüssigkeit in die
Schlauchhülle (GB-A-1 201 830, US-A-2,901,358, US-A-
4,357,371, US-A-4,397,891) oder durch Aufsprühen der
Beschichtungsflüssigkeit in die Schlauchhülle während des
Raffprozesses, z.B. durch den hohlen Raffdorn (US-A-
20 3,451,827). Die Auftragstemperatur ist gewöhnlich gleich
der Umgebungstemperatur, d.h. sie liegt bei etwa 15 bis
30°C.

Es ist allerdings besonders vorteilhaft, die Beschich-
25 tungsflüssigkeit in die Schlauchhülle bereits bei der
Herstellung der Schlauchhülle, z.B. nach der Fällung des
Cellulosehydrat-Gels aus Viskose und vor der Trocknung,
einzufüllen.

3447026

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 12 - 14

Die zum Auftrag auf die Innenseite der Nahrungsmittel-
hülle vorgesehene wäßrige Überzugsmischung enthält die
beiden Komponenten in den im Anspruch 4 angegebenen
Konzentrationen. Außerdem kann die Beschichtungsflüssig-
5 keit übliche Mengen an Weichmacher wie Glycerin oder
Propylenglykol und gegebenenfalls Celluloseäther, Stärke-
äther und/oder Wachs enthalten. Der Cellulose- bzw. Stär-
keäther liegt gewöhnlich in einer Konzentration von 0,1
bis 20, insbesondere 1 bis 12 g und das Wachs von 1 bis
10 12, insbesondere 2 bis 6 g je Liter Beschichtungsflüssig-
keit vor.

Die Zusammensetzung der Beschichtungsflüssigkeit, d.h.
die Konzentration der Komponenten, ist dem jeweiligen
15 Hüllentyp anzupassen. So ist für die Innenbeschichtung
von Schlauchhüllen mit relativ rauher innerer Oberfläche
eine wäßrige Lösung vorgesehen, die je Liter Lösung etwa
4 bis 15, vorzugsweise 5 bis 8 g der Chrom-Fettsäure-
Komplexverbindung und etwa 4 bis 15, insbesondere 5 bis
20 12 g nicht reaktives Siliconöl auf Basis von Dimethylpo-
lysiloxan (z.B. Typ E 2) enthält. Für Schlauchhüllen mit
relativ glatter innerer Oberfläche liegen die Werte etwas
niedriger, nämlich 3 bis 12, vorzugsweise 4 bis 7 g, für
die Chrom-Fettsäure-Komplexverbindung und 3 bis 12, ins-
25 besondere 4 bis 10 g für das Polysiloxan.

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher
erläutert:

3447026

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 18 - 15.

Beispiel 1

60 Liter der Beschichtungsflüssigkeit werden hergestellt
aus

- 5 1,5 l Isopropanol-Lösung einer Stearatochrom-Komplex-
 verbindung (® Quilon C-Lösung, 27 gew.-%ig,
 Herst. Du Pont),
- 10 0,4 l wäßriger Natronlauge (4 gew.-%ig),
- 9 l Glycerin,
- 0,72 l wäßrige Dimethylpolysiloxan-Emulsion (Typ E 2,
15 40 gew.-%ig, Herst. Wacker-Chemie),
- 48,38 l Wasser.

20 Die Komponenten werden durch Rühren zu einer homogenen
Lösung vermischt.

25 Das verwendete Wurstbrät wird hergestellt aus 40 kg
Speck, 35 kg Schwarten und 25 kg Schweineblut, 2,8 kg
Gewürz und 4 kg Zwiebeln. Zur Herstellung des Schwarten-
breis werden die Schwarten zusammen mit den Zwiebeln grob
zerkleinert und dann mit dem Blut zu einem fein zer-
kleinerten Brei gehackt, mit dem die Gewürze vermischt
werden. Diesem Brei wird der Speck beigemischt, der vorher
in etwa 0,5 cm große Würfel geschnitten und gebrüht wurde.

30

3447026

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 14 - 16.

Zur Herstellung einer schlauchförmigen, zylindrischen Wursthülle mit einem Kaliber von 90 mm aus faserverstärkter Cellulose wird Viskose auf übliche Weise durch eine Ringdüse auf die Außenseite eines zu einem Schlauch gebogenen Faserpapiers extrudiert. Die Viskose ist bekanntlich eine alkalische Lösung von Natrium-Cellulose-xanthogenat und wird üblicherweise hergestellt durch Umsetzung der aus Cellulose mit Natriumhydroxidlösung erhaltenen Alkalicellulose mit Schwefelkohlenstoff im alkalischen Medium. Die auf den Faserschlauch aufgebraachte Viskose wird anschließend mit einer sauren Spinnflüssigkeit koaguliert und zu Cellulosehydrat-Gel regeneriert.

Vor der abschließenden Trocknung werden in den Schlauch aus Cellulosehydrat-Gel 6 Liter der wäßrigen Beschichtungslösung eingefüllt. Oberhalb des Flüssigkeitsspiegels ist der Schlauch mit Stützluft aufgeblasen und wird senkrecht nach oben in einen Trockner geführt, wo er bei Temperaturen von 90 bis 120°C bis zu einem Feuchtigkeitsgehalt von etwa 7 Gew.-% (bezogen auf das Gesamtgewicht der Hülle) getrocknet wird.

Die Innenbeschichtung des erhaltenen Schlauchs umfaßt die Chrom-Fettsäure-Komplexverbindung mit einem Flächen- gewicht entsprechend einem Chromgehalt von 220 ppm bezogen auf das Gesamtgewicht der Wursthülle, sowie das Polysiloxan mit einem Flächengewicht von 60 mg/m². Da der Chromgehalt der Komplexverbindung 21,1% ist, ergibt sich für die Komplexverbindung ein Wert von 1043 ppm.

01.02.85

3447026

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 15 - 17 -

Der Schlauch wird mit Wasser auf einen Feuchtigkeitsgehalt von 16 bis 18% angefeuchtet und zu einem Hohlstab gerafft.

- 5 Unter Entraffen der gerafften Hülle wird in diesen Hohlstab das oben beschriebene Wurstbrät eingefüllt und die erhaltenen Würste 45 min bei 80°C gegart. Nach dem Abkühlen der Würste unter fließendem Wasser und einer Lagerzeit von etwa 24 h bei etwa 7°C werden die Würste
10 bei etwa 15°C kalt nachgeräuchert und danach bei etwa 5°C gelagert.

- Die Hülle läßt sich von der geräucherten Blutwurst mühelos abziehen, ohne daß Teile der Wurstmasse an dem
15 Hüllenmaterial haften bleiben.

Beispiel 2

- 60 Liter der Beschichtungsflüssigkeit werden hergestellt
20 aus

- 1 1 Isopropanol-Lösung der Komplexverbindung des Beispiels 1,
25 0,3 1 wäßriger Natronlauge (4 gew.-%ig),
9 1 Glycerin,
0,6 1 wäßrige Dimethylpolysiloxan-Emulsion des
30 Beispiels 1,

3447026

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 16 - 18.

49,1 l Wasser.

Die Komponenten werden durch Rühren zu einer homogenen Lösung vermischt.

5

Das verwendete Wurstbrät wird analog Beispiel 1 hergestellt. Es werden allerdings statt 40 kg Speck 140 kg Speck mit Schwarten verarbeitet.

- 10 Die Herstellung der Wursthülle erfolgt im Prinzip wie in Beispiel 1 angegeben, jedoch mit den folgenden Abwandlungen.

- 15 Der Faserpapierschlauch hat ein Kaliber von 60 mm, die Viskose wird zu 20 Gew.-% auf die Außen- und zu 80 Gew.-% auf die Innenseite des Faserpapierschlauchs aufgebracht.

- 20 Die Innenbeschichtung enthält die Chrom-Fettsäure-Komplexverbindung mit einem Flächengewicht entsprechend einem Chromgehalt von 120 ppm (entsprechend 569 ppm für die Komplexverbindung), bezogen auf das Gesamtgewicht der Wursthülle, das Polysiloxan hat ein Flächengewicht von 40 mg/m².

- 25 Die Blutwurst wird wie im Beispiel 1 beschrieben hergestellt. Die Hülle läßt sich von der Wurstmasse ohne Schwierigkeiten ablösen.

01.02.65

3447026

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 17-19.

Beispiel 3

60 Liter der Beschichtungsflüssigkeit werden hergestellt
aus

5

0,9 l Isopropanol-Lösung der Komplexverbindung des
Beispiels 1,

0,3 l wäßriger Natronlauge (4 gew.-%ig)

10

9 l Glycerin,

0,5 l wäßriger Dimethylpolysiloxan-Emulsion des
Beispiels 1,

15

43,3 l Wasser.

Die Komponenten werden durch Rühren zu einer homogenen
Lösung vermischt. Das verwendete Wurstbrät wird herge-
stellt aus 75 kg Wurstbrät des Beispiels 1, welches als
Blutwurstgrundmasse dient. Dieser Blutwurstgrundmasse
werden 25 kg gekochte und dann zu 0,5 cm großen Würfeln
geschnittene Schweineköpfe beigemengt.

25 Als Wursthülle wird ein Kranzdarm mit einem Kaliber von
43 mm verwendet. Zu seiner Herstellung wird, wie in US-A-
2,925,621 beschrieben, zunächst die Viskose ringförmig in
ein Koagulationsbad extrudiert. Der koagulierte schlauch-
förmige Körper wird, mit Stützgas gefüllt, spiralförmig
30 aufgewickelt und in dieser Lage zu Cellulosehydrat-Gel

01.03.87
3447026

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 18 - 20.

regeneriert, wodurch er eine permanente Spiralform erhält. In diesen Schlauch aus Cellulosehydrat-Gel wird die Beschichtungslösung eingefüllt. Nach Durchlaufen einer Wegstrecke, in der eine gleichmäßige Benetzung der inneren Oberfläche des Schlauches mit der Beschichtungs-
5 lösung erfolgt, wird der Schlauch durch zwei Quetschwalzen hindurchgeführt und danach im aufgeblasenen Zustand getrocknet (Trockentemperatur zwischen 90 und 120°C). Nach dem Verlassen des Trockners wird der
10 Schlauch auf einen Wassergehalt von etwa 9% angefeuchtet und aufgewickelt.

Die Wursthülle enthält die Komplexverbindung in einer Menge von 379 ppm, bezogen auf das Gesamtgewicht der
15 Wursthülle, entsprechend 80 ppm Chrom.

Die Wursthülle wird, wie in Beispiel 1 beschrieben, mit dem Wurstbrät gefüllt und zu kranzförmigen Blutwürsten verarbeitet. Die Wursthülle läßt sich vom geräucherten
20 Blutwurstbrät völlig problemlos abziehen.

Beispiel 4

60 Liter der Beschichtungsflüssigkeit werden hergestellt
25 aus

300 g Hydroxyäthylcellulose (® Tylose H 10, Herst.
Hoechst), gelöst in 48,08 l Wasser,

30 1,5 l Isopropanol-Lösung einer Stearatochrom-Komplex-

010085

3447026

HOECHST AKTIENGESSELLSCHAFT
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 19 - 21.

verbindung (®) Quilon C-Lösung, 27 gew.-%ig,
Herst. Du Pont),

0,4 l wäßriger Natronlauge (4 gew.-%ig),

9 l Glycerin,

0,72 l wäßrige Dimethylpolysiloxan-Emulsion (Typ E 2,
40 gew.-%ig, Herst. Wacker-Chemie).

Die Verarbeitung erfolgt wie in Beispiel 1 beschrieben.
Die Hülle läßt sich von der geräucherten Blutwurst völlig
problemlos abziehen. Sie enthält 70 mg/m² Cellulose-
äther, bestimmt durch Abschaben der inneren Oberfläche
der Wursthülle mit einer Rasierklinge und Analyse der
Äthoxylgruppen mit Jodwasserstoffsäure nach Zeisel.

Zur Bestimmung des Chromgehaltes in der Wursthülle wird
über den gesamten Umfang der Wursthülle ein ca. 0,2-0,5g
schwerer Streifen abgeschnitten und genau eingewogen. In
einem Tiegel wird nach Veraschen der Wursthülle bis zur
Gewichtskonstanz verglüht. Nach Abkühlung wird der gelbe
Chromrückstand mit ca. 10 ml Salzsäure (10 gew.-%ig) aus
dem Tiegel herausgelöst und in einen 100 ml-Meßkolben
übergespült. Durch Zugabe von Diphenylcarbazidlösung
(1%ig in Azeton) wird ein intensiv rotvioletter Farbstoff
gebildet. Die Extinktion der Lösung kann nun im Kolori-
meter mit dem Grünfilter gemessen werden.

Der Chromgehalt in der Wursthülle ergibt sich aus der

0100
3447026

HOECHST AKTIENGESSELLSCHAFT
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 20 - 22.

Kolorimeterkurve, die für verschiedene Chromkonzentrationen aufgenommen wurde.

5 Das Flächengewicht des Siliconöls wird durch Extraktion der Innenbeschichtung mit Methylenchlorid, Entfernen des Lösungsmittels und gravimetrischer Bestimmung des Rückstandes ermittelt.

10 Mit der Kombination zweier an sich bekannter Mittel zur Innenbeschichtung von Wursthüllen ist es erstmals gelungen Wursthüllen herzustellen, die sich von Blutwurstmassen, selbst noch bei hohem Schwartengehalt, einwandfrei abziehen lassen.

15

20

25

30